

ADSORCION-DESORCION DE HIDRAZIDA MALEICA POR MINERALES  
CONSTITUYENTES DE LA FRACCION ARCILLA DE LOS SUELOS.

Trabajo correspondiente al XXVII  
Curso Internacional de Edafología  
y Biología Vegetal.

Unidad Estructural de Investigación  
de Física y Química Ambiental.  
Instituto de Recursos Naturales y  
Agrobiología de Sevilla, C.S.I.C.

Sevilla, Julio de 1990.

PROFESOR DR. D. JUAN CORNEJO SUERO, PROFESOR DE INVESTIGACION DEL  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE SEVILLA  
CERTIFICA:

Que D<sup>a</sup> Isabel Roldán Morillo, Lda. en Ciencias Químicas,  
ha realizado el trabajo sobre "ADSORCION-DESORCION DE HI-  
DRAZIDA MALEICA POR MINERALES CONSTITUYENTES DE LA FRAC-  
CION ARCILLA DE LOS SUELOS", en la citada Unidad, bajo la  
dirección de la Dra D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Carmen Hermosín Gaviño y del  
que suscribe, como parte práctica del programa del XXVII  
Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal, es-  
pecialidad de Cartografía y Clasificación de Suelos bajo  
la dirección del Dr. D. Jose Luis Mudarra Gómez y el pa-  
trocinio de UNESCO, Consejo de Investigaciones Científi-  
cas, Instituto de Cooperación Iberoamericana y Universi-  
dad de Sevilla.

Sevilla, 11 de Julio de 1990.



Fdo: Prof. Dr. D. Juan Cornejo Suero



Dra. D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Carmen Hermosín Gaviño



D<sup>a</sup> Isabel Roldán Morillo

# ADSORCION-DESORCION DE HIDRACIDA MALEICA POR MINERALES CONSTITUYENTES DE LA FRACCION ARCILLA DE LOS SUELOS.

I. ROLDÁN

Institutuo de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, C.S.I.C. Apartado 1052, 41080 Sevilla.

## RESUMEN

Se ha estudiado la interacción de hidracida maléica (HM) con tres montmorillonitas (SAz , STx y SWy ), filosilicatos de carga negativa permanente, y dos oxohidróxidos de hierro de carga variable, goetita y lepidocrocita, usando técnicas de adsorción-desorción de soluciones acuosas. Los resultados sugieren que en los óxidos de hierro y en la muestra SAz la adsorción de las moléculas de HM tiene lugar en la superficie externa por puentes de H con los hidroxilos o agua superficiales, siendo fácil su desorción, y en las montmorillonitas STx y SWy , además de esta adsorción externa, las moléculas de HM se adsorben en el espacio interlaminar por asociación, a través de puentes de hidrógeno, al catión de cambio o a las superficies oxigenadas de la interlámina, siendo difícil su desorción.

## ABSTRACT

The interaction of the herbicide maleic hydrazide with three montmorillonites, phyllosilicates of permanent charge and two iron oxihydroxides of variable charge, lepidocrocite and goethite, has been studied by using adsorption-desorption techniques from aqueous solutions. These results suggest: a) the HM adsorption on iron oxihydroxides occurs on external surfaces by hydrogen bonds to the hydroxyl groups or water molecules, being easy their desorption and b) the HM adsorption by montmorillonites STx and SWy occurs as above but also in the interlamellar spaces by association through hydrogen bonds, to the exchange cation or to the oxygen surface, being difficult their desorption.

---

## I. INTRODUCCION

El proceso de adsorción-desorción en la interfase sólido-líquido del suelo es un factor determinante en la dinámica de los compuestos antropogénicos de uso agrícola, condicionando no sólo su efectividad sino también su impacto ambiental. En efecto, el grado de adsorción-desorción de un herbicida en los componentes de los suelos determina su concentración en la fase líquida y, por tanto, los demás procesos que le afectan: Volatilización, degradación química o biológica, absorción por organismos vivos, selectividad, lavado y arrastre hacia aguas superficiales o subterráneas, etc.

La hidracida maléica (HM) es la 1,2-dihidro-3,6-piridazinadiona que se utiliza como regulador del crecimiento y también como herbicida sola o acompañada de otros compuestos. La adsorción-desorción de HM por suelos fue estudiada previamente, estableciéndose que los factores que determinaban su retención en los suelos eran: Contenido en arcilla, superficie específica, capacidad de cambio catiónico (CCC), pH y contenido en hierro. Sin embargo, el nivel y el tipo de estas dependencias variaban según la clase de minerales que constituían la fracción arcilla de los suelos (Hermosín y col., 1986, 87; Hermosín y Cornejo, 1987) lo cual parecía estar ligado al tipo de interacción específica HM-mineral. Concretamente, en un conjunto de suelos con filosilicatos como minerales constituyentes de la fracción arcilla (suelos de carga constante) la adsorción dependía directamente del contenido en arcilla, superficie específica, y CCC e inversamente del contenido en minerales de hierro, mientras que en suelos con óxidos de hierro como constituyentes principales de la fracción arcilla (suelos con carga variable) la adsorción de HM únicamente dependía del pH. Por otra parte, la desorción presentaba una gran histéresis debido a una aparente readsorción (Hermosín y col., 1987) que se atribuía a posibles procesos de precipitación o degradación.

La interpretación, a nivel molecular, de los procesos de adsorción-desorción son difíciles en los suelos completos por ser un material heterogéneo, por ello el objetivo de este trabajo ha sido poder establecer el mecanismo del proceso de adsorción-desorción de la HM en minerales puros que son constituyentes de la fracción arcilla de los suelos. Para ello, se han seleccionado unos minerales de carga permanente: los filosilicatos montmorillonitas, y otros minerales de carga

---

variable: los óxidos hidratados de hierro goetita y lepidocrocita.

## II. MATERIALES Y METODOS

### Materiales

Los materiales utilizados han sido:

- a) Tres montmorillonitas de "Source Clays" de la Clay Mineral Society con características diferentes en cuanto a las propiedades superficiales que afectan a la adsorción, como son: superficie específica y capacidad de cambio catiónico. Son las muestras SAz, STx y SWy
- b) Dos oxohidróxidos de hierro que suelen encontrarse con bastante frecuencia en los suelos: lepidocrocita y goetita.

Las montmorillonitas fueron suministradas por la Clay Mineral Society y los oxohidróxidos fueron sintetizados en el laboratorio. La hidracida maléica empleada es el compuesto químicamente puro de Fluka.

### Métodos

La cinética de adsorción se llevó a cabo para determinar el tiempo de contacto necesario a partir del cual la suspensión formada por la arcilla o el óxido de hierro con HM alcanzaba una concentración constante denominada de equilibrio. Para ello, se escogieron ocho intervalos de tiempo diferentes en los que se mantenía la suspensión en agitación a temperatura constante de 20°C, dichos intervalos estaban comprendidos entre:  $\frac{1}{2}$  hora y 48 horas, a partir de las cuales se medía la concentración final de la disolución de HM obtenida como sobrenadante después de centrifugar la suspensión. La curva de cinética de adsorción se obtiene representando la cantidad total adsorbida por el sólido, conocida por diferencia entre concentración inicial y final, frente al tiempo que ha estado en agitación. Con este proceso se obtuvo que el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción era de 24 horas.

Las isotermas de adsorción de HM sobre las arcillas y los óxidos de hierro estudiados, se realizan para determinar la adsorción de dicho pesticida en función de la concentración. Para ello, se emplearon

---

0,32 g de arcilla y 20 ml de solución acuosa de HM y para los óxidos de hierro 0,16 g y 20 ml de solución; en ambos casos las concentraciones estaban comprendidas entre 0,1 y 4 mmol/L. Sólido y solución se disponían en tubos de centrifuga, siempre por duplicado y junto a un blanco. Las muestras así preparadas se sometían a agitación durante 24 horas y a temperatura constante de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . A continuación las suspensiones se centrifugaron y se filtraron. La cantidad de pesticida adsorbido se calculó teniendo en cuenta la variación de la concentración de la solución de HM antes y después de la agitación, midiéndose en ambos casos espectrofotométricamente a 302 nm. Las isotermas de adsorción se obtienen representando las cantidades de HM adsorbidas frente a las correspondientes concentraciones de HM en las soluciones finales (de equilibrio).

La desorción se llevó a cabo de la siguiente forma: el volumen final de disolución de HM resultante de la adsorción, tras centrifugar, se redujo a la mitad, completándose posteriormente con agua destilada, con lo cual la concentración inicial correspondiente a la desorción equivale a la final correspondiente a la adsorción reducida a la mitad. Las nuevas suspensiones así obtenidas se pusieron a agitar nuevamente durante 24 horas a temperatura constante de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . La cantidad desorbida era determinada como diferencia entre la concentración final e inicial de HM en la solución acuosa medida espectrofotométricamente por UV a 302 nm.

### III. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en las cinéticas de adsorción se muestran en la Figura 1, para dos de las montmorillonitas y los dos óxidos de hierro, donde se representan las cantidades adsorbidas de HM ( $\mu\text{moles/g}$ ) frente al tiempo. Se observa que la velocidad de adsorción en las arcillas montmorillonitas es algo más lenta que en el caso de los óxidos; en estos últimos la reacción de adsorción parece ser muy rápida, ya que a la  $\frac{1}{2}$  hora de contacto hay adsorbido el 76 % del total después de 48 horas, mientras que en las arcillas montmorilloníticas al cabo de la primera  $\frac{1}{2}$  hora sólo se ha adsorbido entre el 20 % y el 50 % del total. No se observó diferencia en las proporciones distintas de sólido/solución que se utilizaron: 0,01 y 0,02. En base a es-

tos resultados se eligió para realizar las isothermas de adsorción una razón sólido/solución del suelo de 0,01 y un tiempo de contacto de 24 horas.

Las isothermas de adsorción-desorción se muestran en la Figura 2 donde se representan las cantidades adsorbidas ( $C_s$ ,  $\mu\text{moles/g}$ ) frente a las concentraciones de equilibrio ( $C_e$ ,  $\text{mmoles/l}$ ). Las isothermas son todas de tipo L o Langmuir (Giles y col., 1960) que indican una adsorción específica sin competencia con el solvente, si bien el distinto nivel al que alcanzan el "plateau" indica una capacidad de adsorción diferente según el tipo de mineral.

Las isothermas de desorción son, como se observa en la Figura 2, diferentes según el adsorbente. En el caso de los óxidos de hierro y de la montmorillonita SAz la adsorción aparece como un fenómeno prácticamente reversible, ya que los puntos de desorción caen dentro de la isoterma de adsorción, o bien muestran una histéresis muy pequeña. En cambio, las montmorillonitas STx y SWy presentan en el proceso de desorción una gran histéresis debido a que se produce readsorción de HM.

Los datos de las isothermas de adsorción fueron ajustados por el método de los mínimos cuadrados a las ecuaciones de Langmuir (1) y Freundlich (2):

$$C_s = C_m \frac{C_e L}{1 + C_e L} \quad (1)$$

$$C_s = K_f C_e^{n_f} \quad (2)$$

donde:  $C_s$ : cantidad total adsorbida

$C_e$ : concentración de equilibrio

$C_m$ : cantidad máxima adsorbida, mide la capacidad de adsorción

$L$ : cte. de Langmuir, relacionada con la energía de enlace del sorbato al adsorbente

$K_f$ : parámetro que mide la capacidad de adsorción

$n_f$ : parámetro que mide la linealidad o intensidad de la adsorción con la concentración.

En la tabla 1 se recogen los parámetros de adsorción de HM para estas dos ecuaciones, así como los coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales a las transformadas en rectas de las ecuaciones (1) y (2). De estos datos se desprende que en todos los casos, excepto para SWy, se observa un buen ajuste de

los puntos experimentales a ambos modelos de adsorción y que las capacidades de adsorción, tanto Kf como Cm, son más altas para los óxidos que para las arcillas.

TABLA 1

Parámetros de adsorción y coeficientes de correlación correspondientes al ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

Minerales	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	Cm μmol/g	L	r	Kf μmol/g	n	r
SAz	38,41	1,05	0,97 <sup>++++</sup>	18,1	0,46	0,96 <sup>++++</sup>
STx	30,96	0,25	0,81 <sup>+++</sup>	5,8	0,78	0,99 <sup>++++</sup>
SWy	0	-	-	21,8	1,14	0,96 <sup>++++</sup>
Lepidocrocita	98,3	1,78	0,98 <sup>++++</sup>	59,9	0,63	0,97 <sup>++++</sup>
Goetita	141,1	0,96	0,94 <sup>++++</sup>	61,3	0,64	0,95 <sup>++++</sup>

++++  $P < 0,001$ ;    +++  $0,001 < P < 0,01$

Los porcentajes de desorción en los casos en que ésta ocurre varían inversamente a la cantidad adsorbida en los óxidos de hierro, mientras que para la montmorillonita SAz presentan un mínimo en el punto medio de la desorción y son más altos en la lepidocrocita (60-80 %) que en la goetita (10-40 %). En la Figura 3 se representa la variación de los porcentajes de desorción frente a la cantidad inicial adsorbida para las tres muestras que presentan desorción.

#### IV. DISCUSION

Las formas de las isotermas de adsorción de la HM sobre los diversos minerales indican un proceso semejante en los cinco minerales estudiados, aunque con distinta capacidad de adsorción, si bien los datos resultantes de la desorción muestran que en el caso de los óxidos de hierro y de la montmorillonita SAz la adsorción es un proceso



---

reversible en un alto porcentaje, mientras que en las montmorillonitas STx y SWy no lo es. La readsorción medida en estos casos sugiere la posible adsorción de moléculas de HM en el espacio interlaminar de estas arcillas, lo que requeriría más tiempo para la difusión de las moléculas desde la superficie externa hacia el interior.

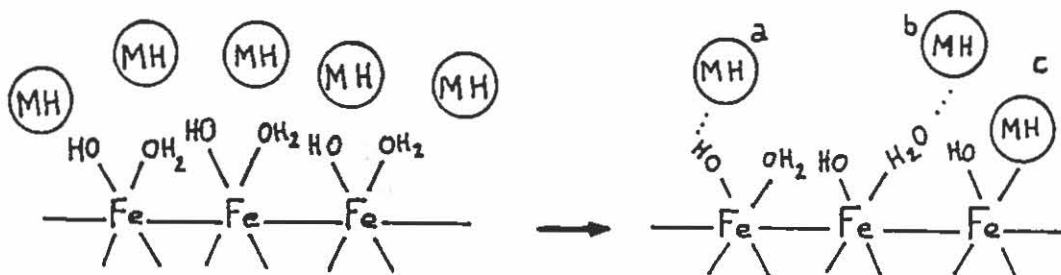
El hecho de que todas las isothermas cumplen bien las dos ecuaciones, excepto la SWy cuyos datos de adsorción no se adaptan a la ecuación de Langmuir y sí a la de Freundlich, indica que en este proceso de adsorción la energía ligada al mismo varía con la cantidad adsorbida. En efecto, esto apunta igualmente a un proceso de adsorción externa inicial seguida de una difusión de las moléculas hacia el espacio interlaminar en el que su energía de adsorción será diferente. En la montmorillonita STx también debe de ocurrir algo de adsorción interlaminar, como sugiere la readsorción observada en la desorción, si bien en este caso la capacidad de adsorción ( $C_m$  o  $K_f$ ) es bastante más pequeña, probablemente porque en este caso el catión de cambio es Ca, lo que hace el espacio interlaminar menos accesible que en SWy donde el catión de cambio es el Na y el Ca.

Las diferencias aparecidas entre las tres montmorillonitas se reflejan tanto en la desorción (Figura 2) como en las capacidades de adsorción (Tabla 1) y en el recubrimiento o número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie ( $C_m/S_{BET}$  y  $K_f/S_{BET}$ , Tablas 2) y tienen su explicación en las características físico-químicas de estos minerales, que se muestran en la tabla 2: a) la muestra SAz con una alta capacidad de cambio (Tabla 2), del orden del mineral tipo vermiculita, ha de tener una gran carga laminar que hace difícil el acceso a la superficie entre las láminas, por lo que la adsorción de HM ocurre sólo externamente, el recubrimiento es bajo, y la desorción es fácil, b) en las otras dos muestras, STx y SWy, por tener la capacidad de cambio más bajas (Tabla 2), su carga laminar será también más baja y el espacio interlaminar accesible. Lo que ocurre en estos dos casos es una difusión hacia el espacio interlaminar (II) después de producirse la adsorción externa inicial (I) y una vez que esto ocurre con las primeras moléculas se produce una apertura en los bordes de los cristales y hace que este espacio interlaminar sea más fácilmente accesible a nuevas moléculas; por ello, aún disminuyendo la concentración de HM en la disolución no tiene lugar la desorción de moléculas adsorbidas, sino que aumenta el número de éstas. Por esta adsorción interla-



debido también a esta adsorción interlaminar en los filosilicatos hinchables de la fracción arcilla de los suelos.

En cuanto a la adsorción de HM por los óxidos de hierro, las capacidades de adsorción indican que, es mejor que en las montmorillonitas, lo cual es lógico ya que al tratarse la HM de un compuesto orgánico con cierto carácter ácido es más susceptible de ser adsorbida por los sólidos de superficie con carga variable que por la montmorillonita que tiene carga negativa permanente y se adsorberá probablemente en la superficie externa, por puentes de hidrógeno a los hidroxilos (a) ó agua superficiales (b) ó desplazando a las moléculas de agua de coordinación (c).



De estos tipos de adsorción los (a) y (b) son fácilmente reversibles al disminuir la concentración de HM en el medio, o sea, al aumentar el agua y, por ello, deben ser las que predominan en los óxidos de hierro estudiados. Este tipo de adsorción explicaría que la retención de HM en suelos ricos en óxidos de hierro dependiera únicamente del pH (Hermosín y col., 1987).

Este mecanismo de adsorción de HM debe ocurrir también en los bordes de los cristales de las montmorillonitas y en el caso de SAZ será el único tipo de adsorción existente, por lo que en la desorción muestra un comportamiento semejante a los óxidos. En cuanto a la variación de los porcentajes de desorción observadas (fig. 3) parecen indicar que en los óxidos a mayor recubrimiento se debe dar una mayor interacción entre las moléculas adsorbidas que hace más difícil la desorción que a recubrimientos menores. En el caso de los lepidocrocitos el % de desorción es mayor que en la goetita en todo el rango de

---

la isoterma, lo que puede ser debido a que al ser la superficie de la goetita más rugosa (Eggleton y col., 1988) y con mayor porosidad superficial la desorción, sea menor por la dificultad de salida de las moléculas desde los poros hacia la disolución.

#### AGRADECIMIENTO:

Este trabajo ha sido llevado a cabo con financiación de la Junta de Andalucía y la Dirección General de Investigación Científica y Técnica.

#### BIBLIOGRAFIA

- VAN OLPHEN, H. y J.J. FRIPIAT (eds. 1979. Data Handbook for clay materials and other nonmetallic minerals. Pergamon Press, Oxford, U.K.
- HERMOSIN, M.C. y PEREZ RODRIGUEZ, J.L. 1981. Interaction of Chlordimeform with clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 29, 143-152.
- EGGLETON, R.A., SCHULZE, D.G. y STUCKI, J.M. 1988. Introduction to crystal structures of iron-containing minerals. En "Iron in Soils and Clay Minerals" (J.W. STUCKI, B.A. GOODMAN y V. SCHWERTMANN, eds.) Rudel Pub. Co., Dordrecht, Holanda, pp. 141-164.
- HERMOSIN, M.C. y CORNEJO, J. 1987. Maleic Hydrazide adsorption by soils and the use of the mole fraction form of the Freundlich equation. *Soil Sci.* 144, 453-456.
- HERMOSIN, M.C., CORNEJO, J. y PEREZ RODRIGUEZ, J.L. 1987. Adsorption-desorption of Maleic Hydrazide as a function of soil properties. *Soil Sci.* 144, 250-257.
- GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N. y SMITH, D. 1960. Studies in adsorption Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and its use in diagnosis of mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

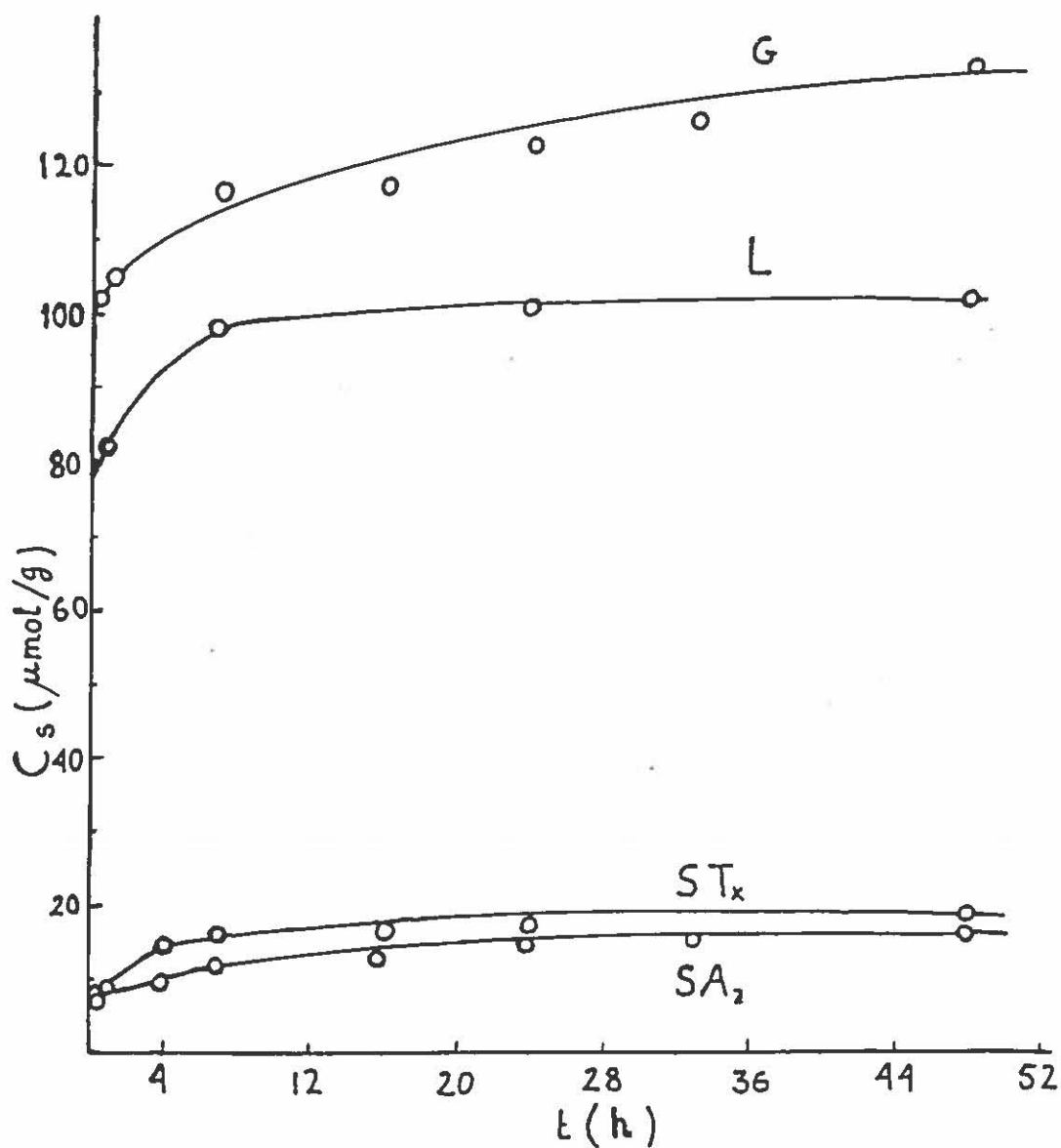


FIGURA 1. Cinéticas de adsorción de Hidracida Maléica sobre las muestras goetita (G), lepidocrocita (L), y las montmorillonitas  $ST_x$  y  $SA_z$ .

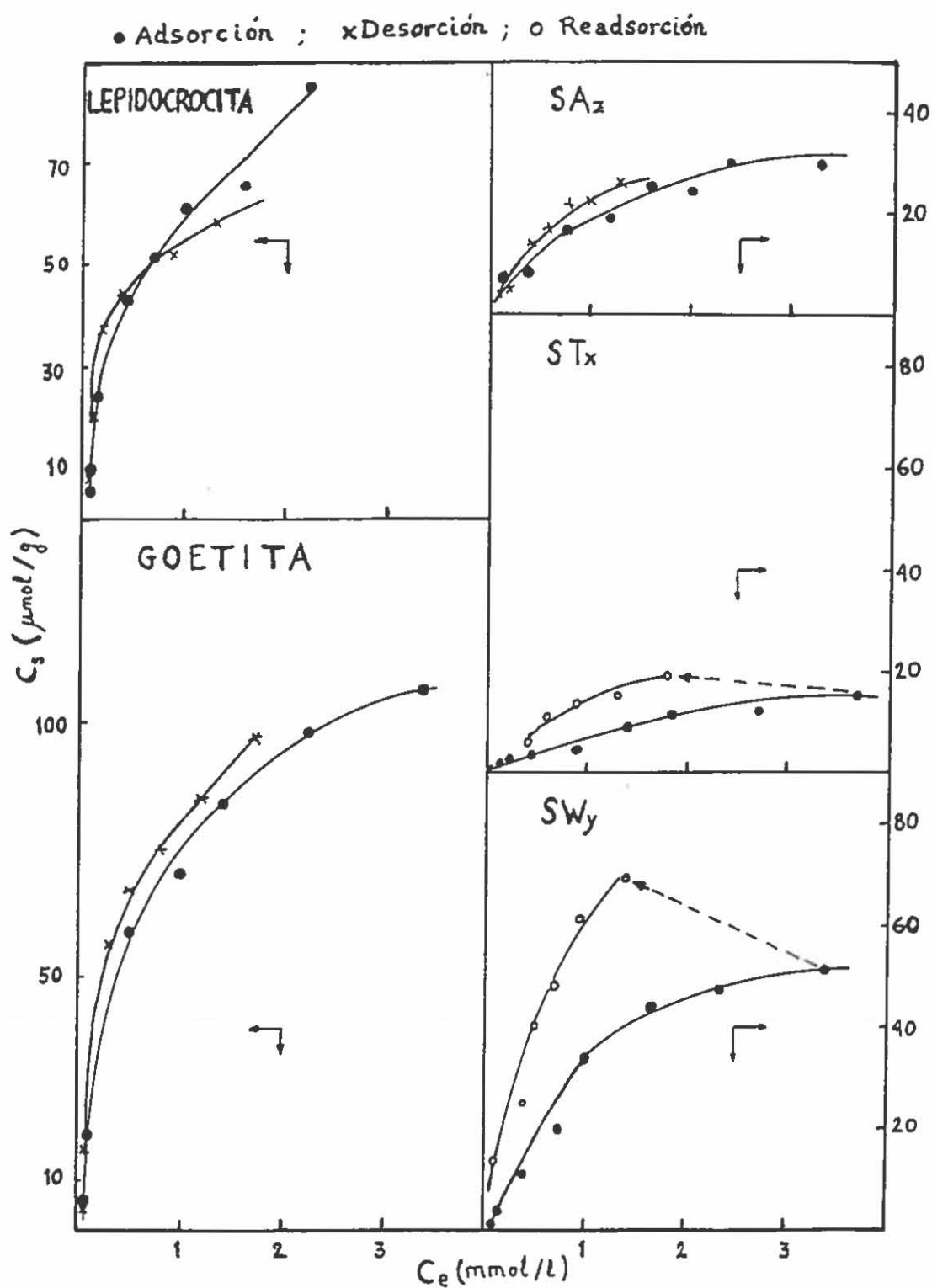


FIGURA 2. Isotermas de adsorción y desorción de Hidracida Maléica en los óxidos de hierro y en las montmorillonitas.

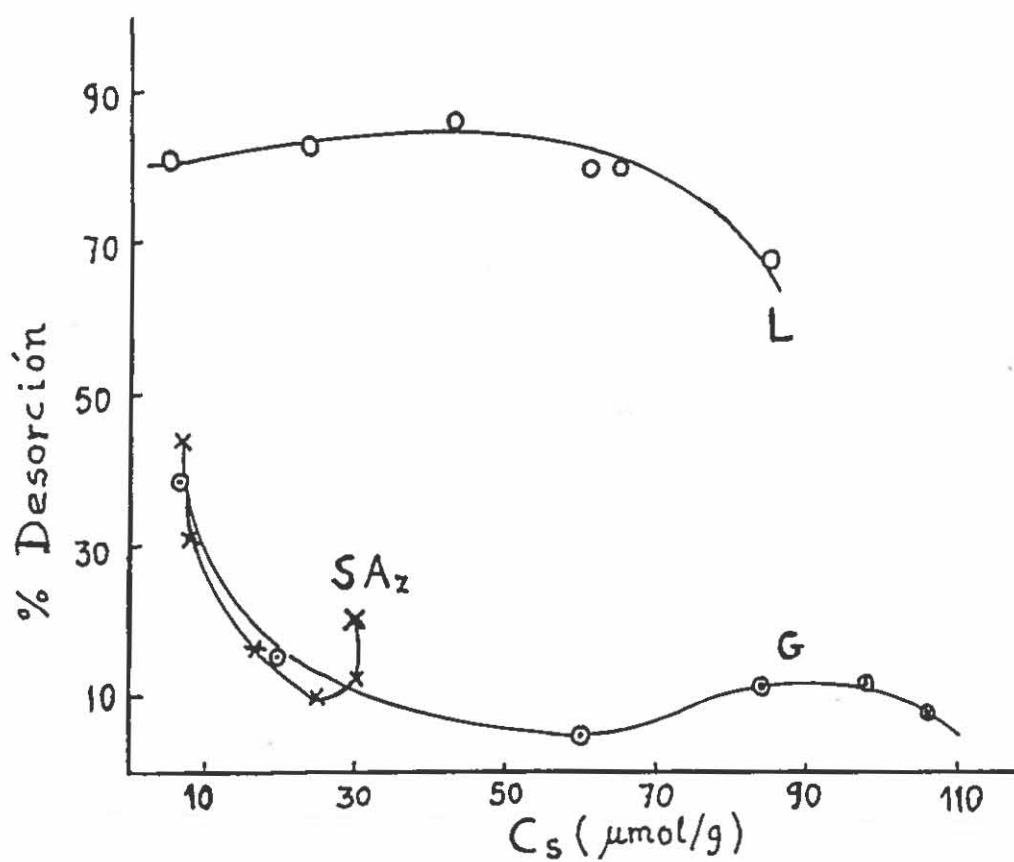


FIGURA 3. Porcentajes de desorción de lepidocrocita (L), goetita (G) y la nontmorillonita SAz en función de la cantidad inicial de Hidracida Maleica adsorbida ( $C_s$ ).